



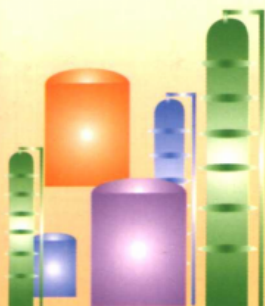
中等专业学校教材



纯碱与烧碱

陕西省石油化工学校 文建光 主编

化学工业出版社



ISBN 7-5025-2019-8



9 787502 520199 >

ISBN 7-5025-2019-8 / G · 591

定价: 12.00 元

中等专业学校教材

纯碱与烧碱

陕西省石油化工学校 文建光 主编

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

纯碱与烧碱/文建光主编. —北京:化学工业出版社,
1998
中等专业学校教材
ISBN 7-5025-2019-8

I. 纯… II. 文… III. ①纯碱生产-专业学校-教材
②烧碱生产-专业学校-教材 IV. TQ114

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 07697 号

中等专业学校教材

纯碱与烧碱

陕西省石油化工学校 文建光 主编

责任编辑:梁虹 杨 菁

责任校对:马燕珠

封面设计:季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982390

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 7 字数 193 千字

1998 年 5 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 3 次印刷

ISBN 7-5025-2019-8/G·581

定 价:12.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

《纯碱与烧碱》是全国化工中专无机化学工艺专业的规划教材。

本书是根据化学工业部人事教育司下达的《化学工业部中等专业学校教材编审出版任务书》(〈1996〉化教材任字第15号)和全国化工中专教学指导委员会颁发的《纯碱与烧碱教学大纲》(1996.5),由全国化工中专教学指导委员会组织编写的。

本书主要阐述纯碱和烧碱工艺的基础理论,工艺条件的确定,流程配置的原则,主要设备的基本构造和工作原理,以及主要过程的工艺计算,并对有关新工艺、新技术、新设备和三废治理作了简要介绍。

本书由陕西省石油化工学校文建光主编,并编写绪论、第一章、第二章,原桃叶编写第三章。全书由天津市化工学校黄震主审,新疆化工学校任秉全参加审稿。

由于编者水平所限,缺点和错误在所难免,恳请专家及使用本书的广大师生批评指正。

编 者

1997年4月

内 容 提 要

本书内容包括纯碱和烧碱两部分，分别讲述制取纯碱和烧碱的基本原理、主要生产方法、工艺计算、工艺流程及主要设备等，并对有关新工艺、新设备作了介绍。纯碱部分介绍了氨碱法、联碱法制取纯碱的工艺过程，同时介绍了重碱的制造方法。烧碱部分介绍了电解法（隔膜法、离子交换膜法）烧碱的生产方法，并对几种常见无机氯产品如液氯、氯化氢和盐酸、次氯酸盐等生产工艺进行了介绍。全书除纯碱工业专用单位外，全部采用我国法定计量单位。

本书作为化工中等专业学校无机化学工艺专业教材，也可供有关技术人员参考，还可做为职工培训和化工技校的参考教材。

目 录

绪论	1
一、纯碱与烧碱的性质	1
二、碱在国民经济中的作用	3
三、制碱工业发展概况	4
第一章 氨碱法制纯碱	9
第一节 石灰石的煅烧与石灰乳的制备	11
一、石灰石的煅烧	11
二、石灰乳的制备	20
第二节 盐水的制备与氨化	24
一、盐水的制备与精制	24
二、精盐水的氨化	36
第三节 氨盐水的碳酸化	45
一、碳酸化过程的基本原理	45
二、氨盐水碳酸化过程的工艺条件	61
三、氨盐水碳酸化工艺流程	66
四、碳化塔及其操作控制要点	67
五、碳酸化系统的物料与能量衡算	71
第四节 重碱的过滤与煅烧	77
一、重碱的过滤	77
二、重碱的煅烧	82
第五节 重质纯碱的生产原理与方法	91
一、水合法生产重质纯碱	91
二、机械挤压法生产重质纯碱	94
第六节 氨的回收	95
一、蒸氨过程中的化学反应与气液平衡关系	96
二、蒸氨过程的工艺流程与蒸氨塔	99
三、蒸氨工艺条件	103

第七节 氨碱法生产纯碱总流程与综合利用	104
一、氨碱法制碱总工艺流程	104
二、氨碱法制碱的综合利用	108
习题	113
第二章 联合法生产纯碱与氯化铵	115
第一节 联合制碱系统的相图分析	115
一、联合制碱法概述	115
二、联合制碱系统相图	116
第二节 氯化铵的结晶原理与影响其结晶的因素	121
一、氯化铵的结晶原理	121
二、影响氯化铵结晶的因素	126
第三节 制碱与制铵过程工艺条件	127
一、温度	127
二、压力	127
三、母液成分	128
第四节 联合制碱法工艺流程和主要设备	129
一、联合制碱法总工艺流程	129
二、原盐精制流程和螺旋洗盐机	131
三、母液吸氨流程及喷射吸氨器	134
四、氯化铵结晶流程与结晶器	136
第五节 结晶器物料与能量衡算	142
一、物料衡算	142
二、能量衡算	144
第六节 新旭法联合制碱简介	147
一、原盐处理	148
二、碳化塔的改进	148
三、直接冷却式冷析结晶器	148
四、重碱分离与重质碱制造	149
五、氯化铵产量的调节	149
习题	150
第三章 电解法生产烧碱	151
第一节 电解食盐水溶液的基本原理	151
一、法拉第(Faraday)电解定律	152

二、电极反应	154
三、理论分解电压与槽电压	156
四、电解时的电能消耗	162
第二节 隔膜法电解	163
一、电极与隔膜材料	164
二、隔膜电解槽的构造	169
三、隔膜法电解工艺流程	172
四、隔膜法电解的操作条件	173
第三节 离子交换膜法电解	176
一、电解原理	177
二、离子交换膜	179
三、工艺流程及工艺条件	182
四、离子交换膜电解槽	184
第四节 氯碱生产的主要过程及工艺流程	190
一、隔膜法盐水精制与电解过程	191
二、离子膜法的二次盐水精制	193
三、烧碱溶液的蒸发和固碱生产	197
四、氯气、氢气的处理	202
五、氯气的液化	205
六、盐酸的合成	208
七、氯碱工业发展的趋势	211
习题	212
参考文献	212

绪 论

一、纯碱与烧碱的性质

1. 纯碱的物理化学性质

纯碱(俗称苏打、碱灰)学名碳酸钠,为白色粉状或粒状物,分子式为 Na_2CO_3 , 相对分子质量 105.989, 25℃下相对密度 2.533, 熔点 845~852℃。工业产品纯度为 98%~99%。依颗粒大小、堆积密度不同,可分为超轻质纯碱、轻质纯碱和重质纯碱。其堆积密度范围见表 1。

碳酸钠易溶于水,在 35.4℃时具有最大溶解度,100 份水中可溶解 49.7 份碳酸钠,得到的溶液含碳酸钠 33.3%(质量),温度高于 35.4℃时,其溶解度随之下降。

碳酸钠与水作用可生成三种水合物。

一水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),含有 85.48%的碳酸钠和 14.52%的结晶水。当温度高于 35.4℃时,它从饱和溶液中析出结晶;当加热时,失去水分,溶解度稍有降低;当与饱和溶液接触时,在 109℃转变为碳酸钠。

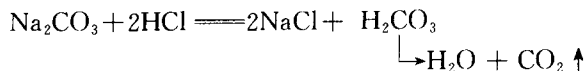
七水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),它含有 45.7%的碳酸钠和 54.3%的结晶水,它的稳定范围狭小,仅在 32~35.4℃间存在,所以没有工业价值。

十水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)为透明结晶,含有 37.06%的碳酸钠和 62.94%的结晶水,它可以 32~-2.1℃的饱和溶液中结晶出来。这种结晶在干燥空气中容易风化,生成一水碳酸钠。

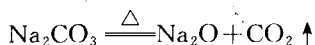
碳酸钠系强碱弱酸盐,水溶液呈碱性,能与比碳酸强的酸发生复分解反应,如:

表 1 不同纯碱产品的堆积密度范围

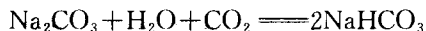
品 种	堆积密度/t/m ³
超轻质纯碱	0.3~0.44
轻质纯碱	0.45~0.69
重质纯碱	0.8~1.1



碳酸钠在高温下易分解,生成氧化钠及二氧化碳:



碳酸钠暴露于空气中易吸收水分和二氧化碳,生成碳酸氢钠(NaHCO_3):



由于纯碱有以上性质,故贮存时忌酸、高温、潮湿和二氧化碳环境。

纯碱质量按国家标准(GB 210—80)执行,产品质量标准如表 2 所示。

表 2 纯碱国家标准(GB 210—80)

指 标 名 称	指 标		
	一级品	二级品	三级品
总碱量(以 Na_2CO_3 计)/% $\geq$	99.0	98.5	98.0
氯化物(以 NaCl 计)/% $\leq$	0.8	1.0	1.2
水不溶物/% $\leq$	0.10	0.15	0.20
铁(以 Fe_2O_3)/% $\leq$	0.008	0.010	0.020
灼烧失量/% $\leq$	0.5	0.5	0.7

2. 烧碱的物理化学性质

烧碱(俗称苛性钠、火碱)学名氢氧化钠,为白色不透明羽状结晶,分子式为 NaOH ,相对分子质量 39.997,相对密度 2.1,熔点 318.4°C ,质脆,易溶于水并放出大量的热量,水溶液呈强碱性。烧碱在空气中易潮解且吸收二氧化碳:



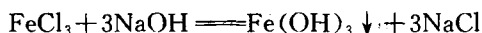
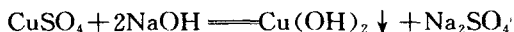
故贮存烧碱时必须注意密封。

烧碱具有碱类的通性,水溶液能使指示剂变色。与酸作用,生成相应的盐,如:





与某些盐反应:



烧碱产品形式有固体和液体两种,简称固碱和液碱,固碱有片状、珠状或粒状固碱之分。其产品质量标准如表 3 所示。

表 3 烧碱国家标准 (GB 209—84)

指 标 名 称	固体烧碱		液体烧碱	
	一级	二级	一级	二级
NaOH/% $\geq$	97.0	96.0	45.0	42.0
Na ₂ CO ₃ / % $\leq$	1.7	2.5	1.1	1.5
NaCl/% $\leq$	1.2	1.4	0.8	1.0
Fe ₂ O ₃ / % $\leq$	0.01	0.01	0.02	0.03
颜 色	主体白色	可带浅色光		

二、碱在国民经济中的作用

制碱工业是基本化学工业之一,它的产品在国民经济中占有重要地位。制碱工业产品包括纯碱、烧碱、重碱(小苏打)、硫化碱、泡花碱、钾碱等二十多种,以纯碱和烧碱应用最多最广,其产量与用量往往可以反映出一个国家的工业发展水平,在无机化工产品中仅次于化肥和硫酸。1983 年世界纯碱产量为 3100 万 t,烧碱产量 4600 万 t;1990 年世界纯碱产量 3600 万 t,烧碱产量 4800 万 t;1996 年纯碱产量达 4500 万 t,烧碱产量达 5000 万 t。

纯碱和烧碱都广泛地用于国民经济的各个方面。纯碱主要用于化学工业和玻璃工业,此外还用于冶金、造纸、印染、合成洗涤剂、石油化工、食品等工业部门及民用。烧碱在造纸、炼铝、纺织与人造丝、石油、洗涤剂与肥皂等方面应用最多。而且,随着工农业生产的发展,对纯碱与烧碱的需求也在日益增加。预计今后碱在世界上的年产量与用量将以 2%~5% 的增长速率增加。

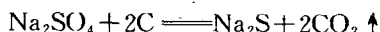
三、制碱工业发展概况

1. 制碱工业发展简史

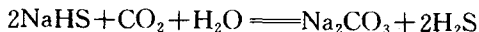
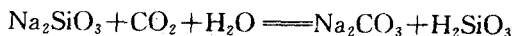
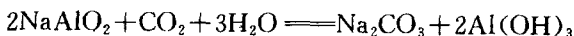
人类使用碱已有 4000 多年的历史,最早是取自天然碱和草木灰。大规模的工业生产开始于 18 世纪末,也就是说制碱工业的发展仅有 200 多年的历史。随着制碱原料的改变和生产技术的发展,法国人路布兰(N·Leblanc)、比利时人索尔维(E·Solvay)、中国侯德榜等都做出了突出的贡献。

人工制碱起源于法国。由于英法七年战争(1756~1763 年),法国天然碱来源发生困难。1775 年,法国科学院悬赏征求制造纯碱的方法。法国医生路布兰经过 4 年多的研究取得成功,路布兰提出以食盐、硫酸、石灰石、煤粉为原料的工业生产纯碱方法,称为路布兰制碱法。其大致是使食盐与硫酸作用制成硫酸钠并放出氯化氢气体(用水吸收制得盐酸)。若用天然芒硝(即 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),则无需此过程,可直接用芒硝生产,所以亦称为芒硝法。

将硫酸钠与石灰石、焦炭混合,在高温炉中煅烧:



高温(950~1000℃)煅烧后生成的熔融物(含 Na_2CO_3 约 43%~44%)经冷却、粉碎和用水浸取,滤去不溶性的硫化钙和其他杂质,滤液送入碳化设备,通以烟道气处理,使溶液中的少量杂质分解:

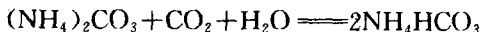
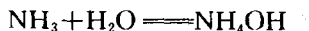


澄清后的碳酸钠溶液再经蒸发烘干可得纯碱产品。

1791 年,在巴黎附近圣德尼建立了第一个路布兰法制碱厂(300kg/d)。其后,采用此法的碱厂遍布整个欧州,1880 年最高年产量已达 0.6Mt。路布兰法制纯碱是化学工业兴起的重要标志之一,不仅为生产纯碱提供了工业方法,同时也促进了许多基本化学工业如硫酸、盐酸等工业的发展。而且,自此才逐渐开始并建立了如煅烧、吸收、萃取、结晶、过滤等化工单元过程,即化学工程学科开始建立了。但是,路布兰

法由于操作不连续、原料利用率低、产品质量低、成本高及劳动强度大等缺点,逐渐不能满足工业发展的需要,人们开始探索新的制碱方法。

1861年,比利时人索尔维在煤气厂从事稀氨水的浓缩工作,发现用食盐水吸收氨和二氧化碳的试验中可以得到碳酸氢钠,是年获得用海盐和石灰石为原料制取纯碱的专利。此法被称为索尔维制碱法,因为氨在生产过程中起媒介作用,故又称氨碱法,其反应过程如下:



1863年索尔维集资在比利时的古耶(Couillet)建立第一个日产12t的碱厂,几经挫折,不断改进,到1872年获得成功。由于原料(食盐和石灰石)来源方便、生产过程以液相和气相为主、适于大规模连续作业、产品纯度可达99%碳酸钠以上、成本低,到20世纪30年代取代路布兰制碱法,成为生产纯碱的主要方法。但是该法食盐利用率低,只能达到75%,氯离子完全没有得到利用。生产1t纯碱约有10m³废液排出,污染环境,不宜在内陆建厂。

鉴于氨碱法的缺点,有人提出纯碱厂与合成氨厂联合,使上法反应中生成的氯化铵母液变成固体氯化铵肥料,采用联合法制纯碱和氯化铵。世界上研究的人很多,其中最完善的是中国侯德榜先生发明的侯氏制碱法。这种方法是“把索尔维制碱工业和合成氨工业联合起来,既产纯碱、又产氯化铵”所以亦称“联合制碱法”简称联合法,该法于1942年研究成功,限于当时条件未能投入工业化生产。新中国成立后,于1952年、1962年在大连化学厂先后建成日产10t的联合制碱中试装置和年产0.16Mt的联碱车间,该法每生产1t纯碱,同时也生产1t氯化铵。日本也在50年代建立联合制碱法工厂。到70年代,由于氯化铵供大于求,旭硝子公司对该法进行了改进,开发了可根据需要,调整氯化铵多余产量的“新旭法”或称NA法(New Asahi Process)。

纯碱作为基本化学工业的一个老产品,是许多工业部门不可缺少

的原料,所以无论是发达国家还是发展中国家,对它都给予了应有的重视。一些原来纯碱工业比较薄弱的国家,都在积极发展自己的纯碱工业。就生产方法而言,仍以氨碱法居首,其次是联碱法及天然碱加工。生产规模上,大的年产纯碱达 175 万 t,最小的年产纯碱也在万吨以上。

天然碱加工是以天然碱矿物为原料,加工精制得到不同产品的过程。

天然碱的主要成分是碳酸钠、碳酸氢钠,它们的水合物以及它们与其他钠、镁、钾、钙等化合物构成的复盐,还含有泥砂、有机物等杂质。

天然碱加工方法依据天然碱矿物的成分及用户要求而定。主要有倍半碳酸钠法、一水碳酸钠法以及卤水碳化法等。

倍半碳酸钠的化学成分是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,是最常见的天然碱矿组分。倍半碳酸钠法是将天然倍半碱矿粉碎,加水溶解,弃去泥砂后再将溶液以活性炭脱去有机杂质,再过滤、蒸发、结晶、煅烧即得成品。倍半碱化学性质稳定,物理性能好。用于毛纺工业,既可脱脂,又无损于羊毛,我国尚无此产品,有待开发。

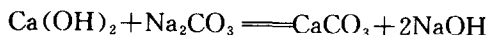
一水碳酸钠法,也以天然倍半碱为原料。粉碎后要先煅烧,使碳酸氢钠分解,然后再溶解、精制,得到一水碳酸钠结晶,再煅烧得到重质纯碱。美国有四家天然碱公司都采用此法。

卤水碳化法是以天然碱湖的卤水为原料,先经碳酸化,使卤水中的碳酸钠及其他钠盐转化成碳酸氢钠,从溶液中结晶出来,再过滤、煅烧即得纯碱。

中国的天然碱加工有着悠久的历史,加工厂主要分布在内蒙、吉林、河南等天然碱产地。

在天然碱资源丰富的国家,应优先发展天然碱加工制造纯碱。例如美国现已全部取代氨碱法,年产量约 9Mt 纯碱,居世界首位。

至于烧碱,19 世纪初用的还较少,多以草木灰为原料,与纯碱混用。19 世纪中期出现了石灰苛化法制烧碱:

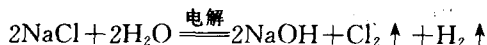


滤去碳酸钙即可制得烧碱溶液。

1890 年出现了电解食盐水溶液制氯气、氢气和烧碱的方法,即氯

碱工业问世。由于化纤工业及其他有机合成化工的发展,需要大量高纯度的烧碱、氯气和氢气,促使氯碱工业迅速发展。以致有些国家以前用纯碱生产烧碱,现在反而用氯碱法生产过剩的烧碱来制造纯碱了。

电解法生产烧碱是应用电化学原理,即在直流电的作用下,使食盐溶液发生下列电解反应:



为了保证电解反应的进行,应选择适当的电极材料并防止阳、阴极电解产物的混合。目前主要的电解方法有隔膜法(亦称铁阴极法)、汞阴极法和离子交换膜法。离子交换膜法是一种生产高纯度烧碱的新方法,1975年首先在美国和日本实现了工业化。离子交换膜法在电能消耗、建设费用和解决环境污染等方面都比隔膜法和汞阴极法优越,被公认为是现代氯碱工业的发展方向。

2. 中国制碱工业发展概况

1949年,中国仅在天津塘沽、大连有两家氨碱法制纯碱的工厂,最高年产量为101kt。新中国成立后,为了满足工业发展的需要,除了恢复与扩建原来两家碱厂外,还在四川自贡、山东青岛、湖北应城、杭州龙山等地设计和建设了中小型碱厂几十座。以后又陆续建设了以江苏连云港、山东潍坊和河北唐山几座大型氨碱厂(0.6Mt/a)为代表的大、中、小型碱厂上百座。到1995年,中国纯碱产量已达5.67Mt/a(不包括台湾省),居世界第二位。同时,有些新工艺、新设备和主要技术经济指标已达到或接近世界先进水平。

虽然40多年来中国纯碱工业取得了很大成绩,但从国民经济对纯碱工业的需要,和赶上世界每年人均7.5kg(发达国家每年人均22~28kg)的消费水平来看,仍有很大差距(中国1995年人均4.7kg)。另外纯碱工业在机械化、自动化、防腐蚀和节能等方面与世界先进水平相比还存在不小距离,尤其是单位产品能耗较高(同一工艺的单位产品能耗约高25%~33%)。

中国最早的氯碱厂是1930年投产的上海天原电化厂(现在天原化工厂的前身),其后相继在太原、青岛、天津等地建立了一些氯碱厂。但

全国烧碱年总产量只有 15kt,氯产品仅有盐酸、漂白粉和液氯等少数品种。近半个世纪来氯碱工业在产量、品种和生产技术等方面都得到很大发展,而且从科研、设计到生产,形成了一个完整的工业体系。现有氯碱企业 200 余家,1995 年烧碱产量 4.96Mt。氯气和烧碱的需要量逐年增长,氯产品品种不断增加,迄今已有 70 余种。在生产技术方面,如整流技术、电解槽结构、新型材料、新型设备的应用也都取得了很大进展。有些工厂已经采用了 80、90 年代的新技术,但还有相当一部分工厂仍在沿用旧的工艺和设备,公害治理尚未充分开展,与先进工业国家相比尚有一定差距。